مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال بیست و هشتم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۹، از صفحهٔ ۳۵۷ تا ۳۶۸

انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران

بررسی تجربی تشکیل زئولیت‌های مرلینوییت و ژیسموندین با استفاده از محلول‌های قلیایی لیتیم‌دار در شرایط گرمابی

سارا پولادیان[۱]، علی کنعانیان[*۱]، علیرضا بدیعی[۲]

۱- دانشکده زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲- دانشکده شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۹۸/۳/۱۸، نسخه نهایی: ۹۸/۷/۱)

چکیده: در این پژوهش، سنتز گرمابی زئولیت‌های مرلینوییت و ژیسموندین از ماده اولیه پرلیت، به عنوان تامین کننده سیلیس و آلومینیوم مورد نیاز واکنش، در شرایط قلیایی و در دمای ثابت ۱۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ روز بررسی شده است. در همه آزمایش‌ها از یک نمونه پودر پرلیت بدون انجام هیچ گونه پالایشی استفاده شده و همه واکنش‌ها در اتوکلاوهای گرمابی تفلونی انجام شد. برای شناسایی فرآورده‌های تغییر فاز یافته، از پراش سنج پرتو ایکس (XRD) و برای بررسی ریختار فرآورده‌های واکنشی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که در غلظت ۰٫۲۵ مول بر لیتر LiOH، تنها مرلینوییت به عنوان اولین فاز شروع به تبلور می‌کند. با افزایش غلظت LiOH به ۰٫۵ مول بر لیتر، ژیسموندین نیز در کنار مرلینوییت تشکیل می‌شود و در صورتی که غلظت LiOH به ۳ مول بر لیتر برسد، تولید ژیسموندین بر تولید مرلینوییت غلبه می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: *پرلیت؛ زئولیت؛ تغییر فاز؛ مرلینوییت؛ ژیسموندین.*

مقدمه

زئولیت‌ها مواد بلورین با تخلخل میکروسکوپی و دربردارنده هیدرات آلومینوسیلیکات قلیایی یا قلیایی خاکی هستند. ساختار سه بعدی آن‌ها در اصل از چهاروجهی‌های SiO_2 و AlO_4 که با به اشتراک گذاشتن یک اکسیژن به یکدیگر متصل هستند، تشکیل شده است. این کانی‌ها دارای حفره‌ها و کانال‌های بزرگی هستند که به منظور برقراری توازن باری، پذیرای کاتیون‌های قابل تعویض از عناصر قلیایی و قلیایی خاکی می‌شوند [۱-۵].

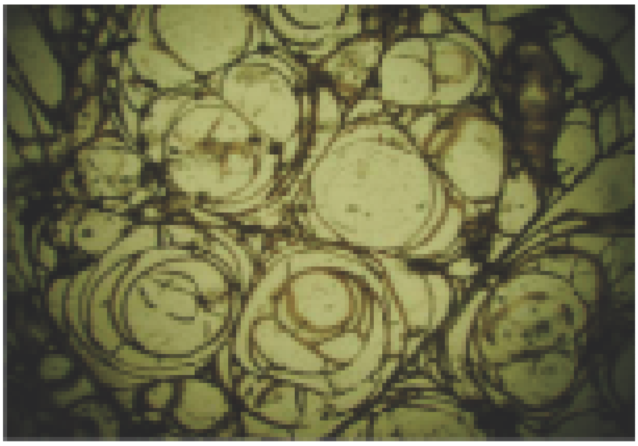
اثر محلول‌های قلیایی بر سنگ آتش‌فشانی پرلیت و تغییر فاز و پایداری آن در محیط گرمابی با pHهای متفاوت در شرایط آزمایشگاهی در حضور سیال‌های شامل کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی سال‌ها موضوع بررسی بسیاری از پژوهشگران بوده است [۶-۱۰]. همچنین بررسی‌های آزمایشگاهی متنوعی پیرامون سنتز زئولیت‌های لیتیم‌دار در حضور محلول‌های LiOH انجام شده است [۱۱-۱۳].

ماده اولیه استفاده شده در این پژوهش، پرلیت با ترکیب سنگ‌شناسی اسیدی تا حدواسط بوده و فرآورده‌های سنتزی نیز شامل زئولیت‌های مرلینوییت و ژیسموندین بوده است. زئولیت‌ها گروهی از آلومینوسیلیکات‌های حفره‌دار بوده که به منظور برقراری توازن باری، شامل کاتیون‌های قابل تعویض از عناصر قلیایی به قلیایی خاکی هستند و نیز توانایی جذب و از دست دادن ملکول های آب را دارند [۱۴]. پرلیت از نظر سنگ‌نگاری به عنوان شیشه ریولیتی آبدار با بافت پرلیتی معرفی می‌شود (شکل ۱). در صنعت، هر سنگ

*نویسنده مسئول، تلفن: ۶۱۱۱۲۴۹۳ (۰۲۱)، نمابر: ۶۶۴۹۱۶۲۳ (۰۲۱)، پست الکترونیکی: kananian@ut.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.2.7.9]

[DOI: 10.29252/ijcm.28.2.357]



شکل ۱ تصویر شکستگی پرلیتی در یک شیشه ریولیتی در زیر نور قطبی. عرض میدان دید ۱/۸ میلیمتر است[۱۵].

فلسی آب‌دار که با دما افزایش حجم پیدا کند را پرلیت می‌نامند [۱۶،۱۵]. امروزه پرلیت را نتیجه‌ی آب‌گیری ابسیدین می‌دانند و برای پرلیت خاستگاه ثانویه در نظر می‌گیرند [۱۷-۲۰].

تا کنون، بیش از ۴۰ نوع کانی زئولیت طبیعی کشف و بیش از یکصد و پنجاه نوع زئولیت مصنوعی سنتز شده است [۲۱]. تعیین ترکیب شیمیایی مرلینوییت به دلیل وجود عناصر مختلف در کانال‌های ساختاری آن، امری مشکل است. این کانی دارای سیستم بلوری راستگوشی دوهرمی بوده و ترکیب شیمیایی اولیه ارائه شده توسط کاشف مرلینوییت، $K(Ca,Na,Ba)7Si_{23}Al_{19}O_{64}23(H_2O)$ نشان دهنده نبود تعداد کافی از فلزات قلیایی برای برقراری تعادل بار الکتریکی در آن است. گرچه در این ترکیب دو عنصر پتاسیم (K) و کلسیم (Ca) سازای اصلی محسوب می‌شوند، ولی در انواع معرفی شده آن شاهد جانشینی‌های گسترده‌ای هستیم. برای مثال، مرلینوییت می‌تواند تا ۳ اتم باریم در هر واحد ملکولی خود بپذیرد [۲۲]. ساختار کلی سری مرلینوییت در شکل ۲ نشان داده است.

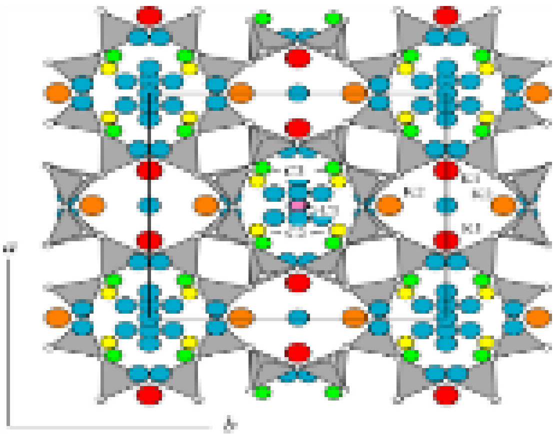
ساختار مرلینوییت شامل زنجیرهایی چهارحلقه‌ای در یک آرایش میلنگی با پراکندگی ناهمگن سیلیسیوم و آلومینیم است. کانال‌های موجود در ساختار مرلینویت به وسیله حلقه‌های هشت عضوی محدود شده‌اند (موازی با محورهای a و b) . چنان که در شکل ۳ نشان داده شده است، ۳۰ درصد احتمال دارد که جایگاه C1 توسط کاتیون‌های Ca^{2+} و Na^{+} اشغال شود، در حالی که احتمال حضور کاتیون‌های Na^{+}، Ca^{2+}، K^{+} و Ba^{2+} در جایگاه‌های C2 (زرد رنگ) و C3 (سبز رنگ) ۲۰ درصد است. در جایگاه‌های K1 و K2 (قرمز و نارنجی) احتمال جاگیری K^{+} و Ba^{2+} به ۴۶ درصد می‌رسد [۲۳].

کانی ژیسموندین با فرمول $Ca_2Al_4Si_4O_{16}•9(H_2O)$ در سیستم تک میل تشکیل می‌شود. ژیسموندین در محیط‌های زیر اشباع از سیلیس، درون حفره‌های بازالت و یا در آخرین مرحله دگرسانی گرمابی حضور دارد [۲۴]. چون این کانی در طبیعت همیشه همراه با فیلیپسیت دیده می‌شود، دمای تبلور آن بین ۲۵ درجه سانتی‌گراد در شرایط سطح زمینی تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد در شرایط زیر زمینی برآورد شده است [۲۵]. ساختار ژیسموندین بر اساس رده بندی ساختاری ارائه شده برای انواع زئولیت‌ها از نوع GIS است (تصویر بالایی شکل ۳). در این ساختار، دو سری از حلقه‌های چهار عضوی با اتصال دوگانه به وسیله زنجیرهای میلنگی دوگانه به هم متصل شده‌اند (تصویر پایینی شکل ۳) [۲۶]. این زنجیره های دو گانه میلنگی موازی با محورهای a و b قرار گرفته‌اند (شکل ۴). در ساختار ژیسموندین، کلسیم به وسیله دو اکسیژن چارچوب ساز و چهار ملکول آب احاطه می‌شود [۲۷].

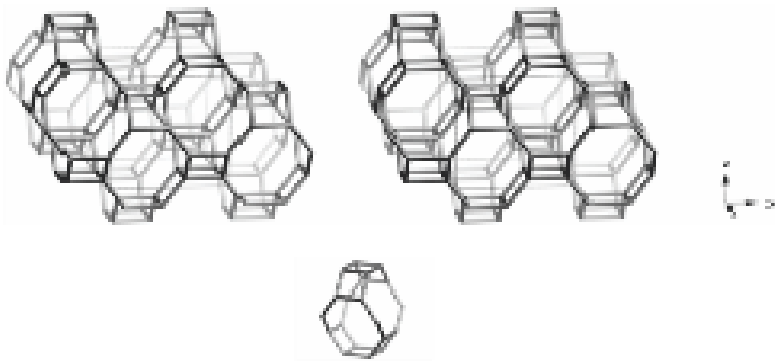
آنچه که تولید کانی مرلینوییت را به طور مصنوعی مهم می‌سازد، نادر بودن این کانی، توان جذب یونی بسیار بالا و وجود انواع مرلینوییت با ترکیب‌های کاتیونی متفاوت است. مرلینویت با استفاده از ژل‌های آلومینو سیلیکاتی دربردارنده پتاسیم [۲۸-۳۰]، سدیم-پتاسیم

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.2.7.9]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.2.357]

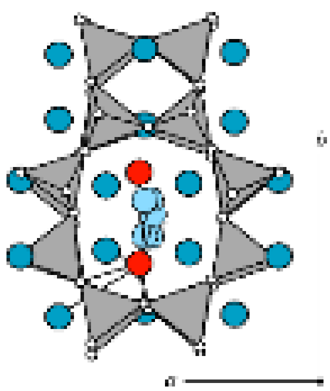
[۳۱-۳۳] و سنگ‌های طبیعی مانند پومیس، ابسیدین و توف آندزیتی در محلول‌های قلیایی سنتز شده است [۳۴-۳۶]. کانی ژیسموندین یک زئولیت نادر در طبیعت است و به داشتن ساختاری بسیار انعطاف‌پذیر و توانایی بالا در جذب یون کلسیم شناخته می‌شود. از این رو، ژیسموندین در صنعت تولید مواد شوینده و تصفیه آب پر کاربرد است، با این حال پژوهش‌های اصولی کمی پیرامون سنتز کانی‌های گروه ژیسموندین انجام شده است [۳۷-۳۹].



شکل ۲ ساختار کانی مرلینوییت [۲۳،۲۴].



شکل ۳ بالا: ساختار ژیسموندین در راستای [100]. پایین: ساختار زنجیر میلنگی دوگانه [۲۵].



شکل ۴ مدل هم آرای کانی ژیسموندین. علائم آبی پررنگ: ملکول آب آزاد، قرمز: کاتیون کلسیم و آبی روشن: ملکول آب پیوندی را نشان می‌دهند [۲۵].

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.2.7.9]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.2.357]

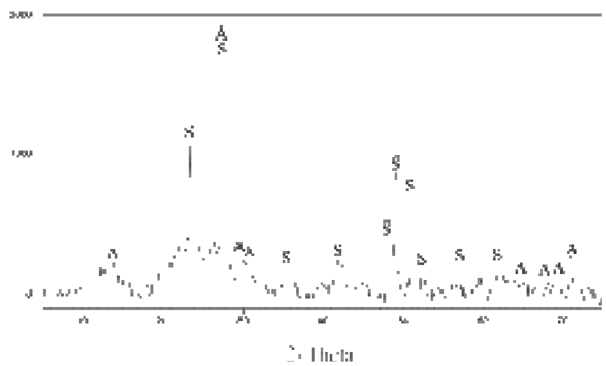
در پـژوهش‌هـای بـسیاری بـرای سـنتز مرلینوییـت و ژیسموندین از پرلیـت بـه عنـوان مـاده اولیـه تـامین کننـده سـیلیس و الومینیـوم و از محلـول‌هـای NaOH و KOH بـرای ایجاد شـرایط قلیـایی و تـامین بخـشی از کـاتیون‌هـای مـورد نیـاز اسـتفاده شـده اسـت [۳۵، ۴۰-۴۲]، ولـی تـاکنون محلول LiOH بـرای تولیـد آنهـا بـه کـار نرفتـه اسـت. عنـصر لیتیم برای محـیط زیـست عنـصری آلـوده کننـده بـه حـساب مـی‌آیـد. از ایـن رو، یـافتن روشـی بـرای جـذب و نگهـداری ایـن عنـصر در طبیعـت دارای اهمیـت ویـژه‌ای اسـت. بـا وارد کـردن لیتـیم بـه یـک کـانی زئـولیتی، مـی‌تـوان بـه روش مـوثری بـرای کنتـرل پـراکنش لیتـیم آن دسـت یافـت. بـا وجـود کـاتیون‌هـایی ماننـد Na و K در سـاختار زئولیـت‌هـا امکان ورود Li نیز به درون ساختار آنها وجود دارد.

روش بررسی

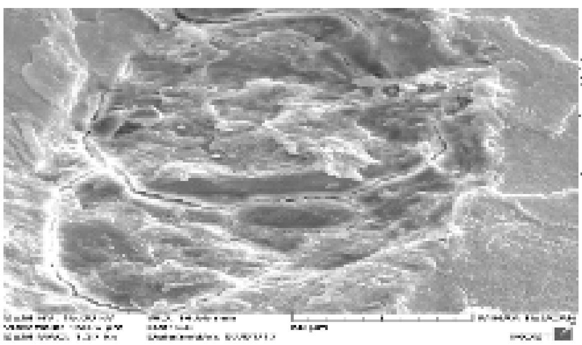
بـه منظـور شناسـایی دقیـق ترکیـب کلـی نمونـه اولیـه و فـرآورده‌هـای جامـد از طیـف‌سـنجی فلئورسـانس پرتـوی ایکـس (XRF)، پـراش پرتـو ایکـس (XRD) و میکروسـکوپ الکترونی روبـشی (SEM) مجهـز بـه طیـف‌سـنج پـراش انـرژی پرتـوی ایکـس (EDX) اسـتفاده شـد. مـاده‌ی اولیـه مـورد بررسـی کـه همـان پرلیـت اسـت بـدون خـالص سـازی مـورد استفاده قرار گرفت.

برای شناسایی دقیق‌ترکیب شـیمیایی نمونـه‌ی اولیـه مقـدار ۱٫۵ گرم از ماده‌ی اولیه توسط هاون چینی به طور کامل پودر شد و توسط دستگاه پراش پرتـوایکس (XRD) بـا گـستره زاویـه‌ای 2θ = ۰٫۶- ۷۵° درجـه و بـا هـدف مـس در ولتـاژ ۴ کیلـو ولـت بررسی گردید. الگوی پراش پرتوی ایکـس پرلیـت اولیـه نـشانگر حضور دو کانی نهان بلور سانیدین و آلبیـت در ترکیـب آن اسـت (شکل ۵ الف). در شکل ۵ ب تصویر SEM نمونـه‌ی اولیـه دیـده می‌شود. به منظور شناسـایی ترکیـب شـیمیایی نمونـه اولیـه، از روش XRF استفاده شد کـه نتـایج آن در جـدول ۱ آورده شـده است.

در ایـن پـژوهش، دمـا (۱۵۰درجـه‌ی سـانتی‌گـراد) ، مـدت زمان سـنتز (۷۲ سـاعت) و مقـدار پرلیـت اولیـه (۵گـرم) ثابـت در نظـر گرفتـه شـد و اثـر غلظـت کـاتیون لیتـیم در شـرایط گرمـابی بـر دگرسـانی پرلیـت بررسـی گردیـد. در ایـن جـا از محلـول قلیـایی هیدروکـسید لیتـیم (LiOH) بـا غلظـت‌هـای مختلـف ۰٫۲۵ ، ۰٫۵ ، ۱ ، ۱٫۷۵ ، ۲٫۵ و ۳ مـولار بـه عنـوان منبـع یـون‌هـای Li^+ و OH^- اسـتفاده شـد. بـرای تهیـه‌ی غلظـت‌هـای مـورد نظـر محلـول، نخـست مقـادیر لازم LiOH خشک را درون بـالن ریختـه، مقـداری آب مقطـر بـه آن افـزوده و مخلـوط را بـه مـدت ۱۵ دقیقـه روی هـم زن مغناطیـسی (مـدل هیـدولف) قـرار دادیـم تـا محلـول کـاملا یکنـواختی بـه دسـت آمـد. سـپس مقـدار ۵ گـرم پرلیـت پـودر شـده را بـه آن اضـافه کـرده و حجـم کـل محلـول را بـه ۱۰۰ میلـی لیتـر رسـانده و بـاز بـرای ۳۰ دقیقـه روی همـزن قـرار دادیـم. بـرای مهیا کردن شـرایط گرمـابی، محلـول آمـاده شـده را بـه ظـروف اتـوکلاو تفلـونی منتقـل کـرده و بـه مـدت ۷۲ سـاعت در کـوره ای بـا دمـای ۱۵۰ درجـه‌ی سـانتی‌گـراد قـرار دادیـم. سـپس، اتـوکلاو را از کـوره خـارج کـرده و مـواد درون آن را در کاغـذ صافی ریختیم و پـس از چنـدین بـار شستـشو بـا آب مقطـر، در دمای اتاق خشک شد.



الف



ب

شکل ۵ الف) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ی اولیه پرلیت؛ S نشانگر کانی سانیدین و A نشانگر کانی آلبیت است. ب) تـصویر SEM از نمونه‌ی اولیه (پرلیت).

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.2.7.9]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.2.357]

جدول ۱ نتایج تجزیه شیمیایی پرلیت میانه به روشXRF.

مواد	Wt(ppm)
U	۴۸۰
Ti	۱۰۵۰۰۰
Ba	۷۴۰۰۰
Cu	۳۸۰
Hf	۳۲۰
Co	۳۰۰
Cr	۹۴۰
Zn	۴۶۰
Nb	۴۰۰
Cs	۴۰۰
Rb	۱۱۰۰۰
Cl	۳۲۰۰۰
S	۷۰۰۰
Zr	۱۵۰۰۰
Ni	۸۸۰
V	۱۵۰۰
Y	۱۱۰۰
P	۳۳۰۰۰
Sr	۱۰۰۰۰
Pb	۲۲۰۰

اکسیدها	Wt (%)
SiO_2	۷۰/۵۵
Al_2O_3	۱۱/۸۷
K_2O	۴/۵۴۲
Na_2O	۲/۷۶۱
CaO	۰/۹۹
Fe_2O_3	۰/۷۲
MgO	۰/۳۰۸
TiO_2	۰/۱۷۶
MnO	۰/۰۷۷
P_2O_5	۰/۰۷۵

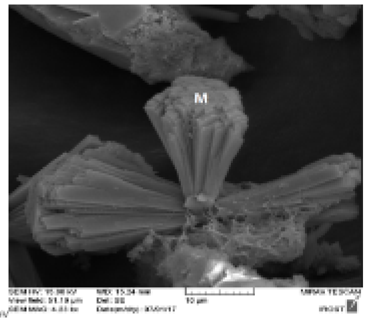
بحث و بررسی

بررسی الگوی تک سویه‌ی XRD فرآورده‌های جامد به دست آمده نشان می‌دهد که در سری اول آزمایش ها یعنی با غلظت ۰/۲۵ مول بر لیتر LiOH (نمونه‌ی TP1)، کانی مرلینوییت در نتیجه‌ی تغییر فاز پرلیت اولیه تشکیل شده است (شکل ۶). همچنین مقادیری از کانی‌های آلبیت و سانیدین (کانی‌های تشکیل دهنده‌ی پرلیت) نیز باقی مانده‌اند. به عبارتی، در نمودار فرآورده‌های واکنش، از شدت قله‌های ماده اولیه کاسته شده و قله‌های جدیدی که نشان دهنده‌ی تشکیل زئولیت مرلینوییت است نمایان شده‌اند. در شکل ۷ الف تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ی TP1 نشان داده شده است. با توجه به این شکل و نتایج تجزیه نقطه‌ای EDX (جدول ۲ و شکل ۷ ب)، نمونه TP1 زئولیت مرلینوییت است. در شکل‌های ۷ پ و ب و جدول ۳ به ترتیب تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتایج تجزیه نقطه‌ای EDX کانی سانیدین موجود در پرلیت که بخشی از آن همچنان همراه با نمونه تولید شده در این مرحله باقی مانده آورده شده است.

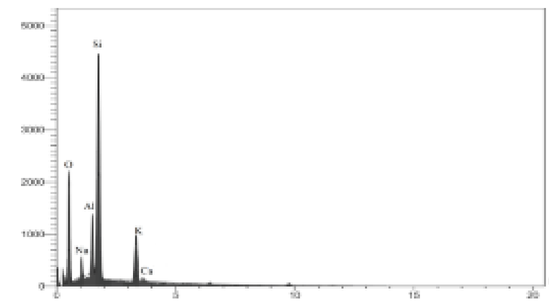


شکل ۶ الگوی XRD نمونه‌ی TP1 سنتز شده در حضور LiOH با غلظت ۰/۲۵ مول بر لیتر، در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برای ۷۲ ساعت. (M: مرلینوییت، S: سانیدین و A: آلبیت.)

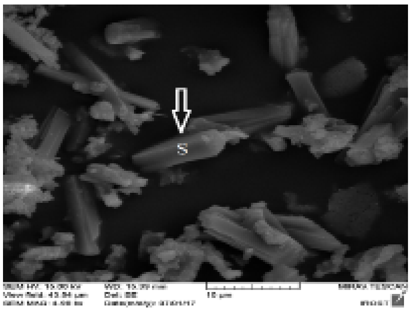
[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.2.7.9]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.2.357]



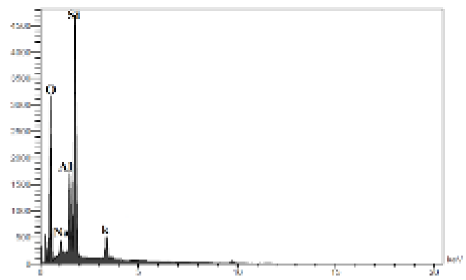
الف



ب



پ



ت

شکل ۷ الف)تصویر SEM از مرلینوییت در نمونه TP1. ب) طیف EDX از گستره M در شکل الـف، کـه نـشانگر ترکیـب شـیمیایی مرلینوییـت سنتزی در نمونه‌ی TP1 است. پ) تصویر SEM مربوط به کانی سانیدین (کانی تشکیل دهنده‌ی پرلیت) در نمونه TP1 و ت) طیف EDX مربوط به گستره S در شکل پ که نشانگر ترکیب شیمیایی سانیدین سنتزی در نمونه‌ی TP1 است.

جدول ۲ نتایج EDX مرلینوییت در نمونه‌ی TP1 (غلظت ۰٫۲۵ مول بر لیتر LiOH) که درصد وزنی عناصر سازنده ایـن ترکیـب را در گـستره M نشان می‌دهد.

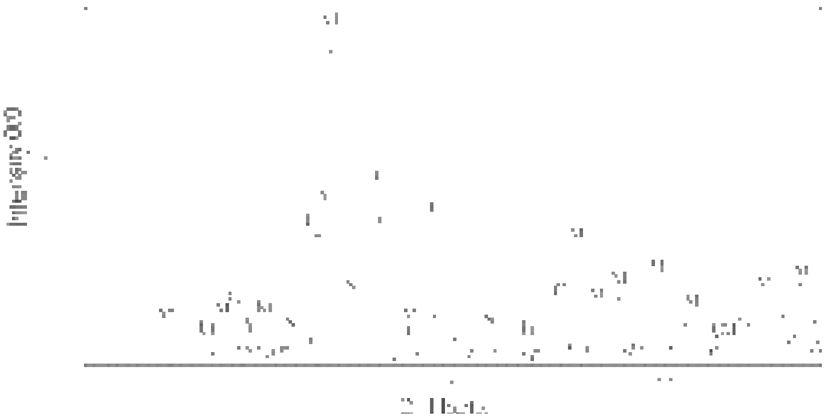
عنصر	سری	[Wt.-%]	اتم [at.-%]
O	K	۱۹٫۷۵	۳۱٫۸۷
Al	K	۱۰٫۱۰	۹٫۶۷
Si	K	۴۶٫۹۳	۴۳٫۱۵
K	K	۲۱٫۴۹	۱۴٫۱۹
Ca	K	۱٫۷۴	۱٫۱۲
مجموع		٪۱۰۰	

جدول ۳ نتایج EDX سانیدین موجود در نمونه TP1 (غلظت ۰٫۲۵ مول بر لیتر LiOH) که درصد وزنی عناصر سازنده این ترکیب را در گستره S نشان می‌دهد.

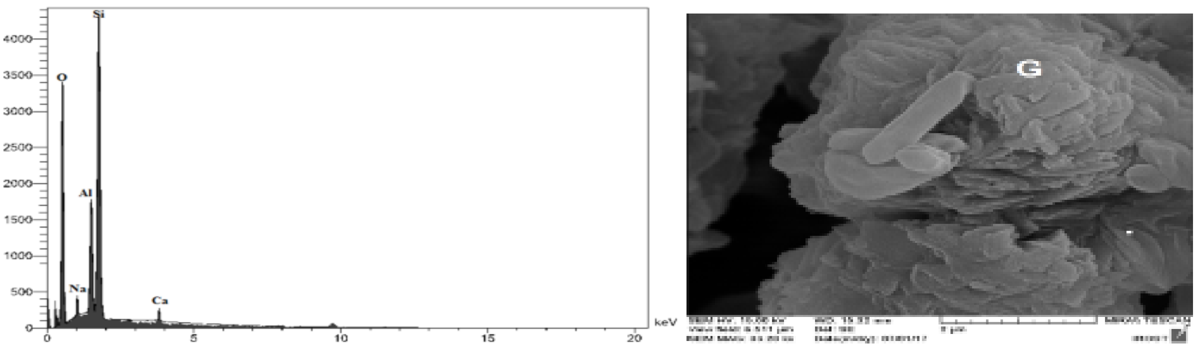
عنصر	سری	[Wt.-%]	اتم [at.-%]
O	K	۵۳٫۳۲	۶۷٫۰۲
Na	K	۲٫۰۱	۱٫۷۶
Al	K	۸٫۶۲	۶٫۴۳
Si	K	۳۰٫۹۸	۲۲٫۱۹
K	K	۵٫۰۶	۲٫۶۰
مجموع٪		۱۰۰	

[DOI: 10.29252/ijcm.28.2.357]

الگوی تک سویه‌ی XRD در شکل ۸ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت LiOH به ۰٫۵ مول بر لیتر (نمونه‌ی TP2) زئولیت ژیسموندین نیز افزون بر مرلینوییت تشکیل شده است. همچنین تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ی TP2 (شکل ۹ الف) و نتایج تجزیه نقطه‌ای EDX فرآورده‌های سنتزی (شکل ۹ ب و جدول ۴)، این امر را تایید می‌کنند.



شکل ۸ الگوی XRD نمونه‌ی TP2 سنتز شده در حضور LiOH با غلظت ۰٫۵ مول بر لیتر در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد برای ۷۲ ساعت. (G: ژیسموندین، M: مرلینوییت، S: سانیدین، A آلبیت).



ب الف

شکل ۹ الف) تصویر SEM کانی ژیسموندین در نمونه TP2 و ب) طیف EDX از گستره G در شکل الف که نشانگر ترکیب شیمیایی ژیسموندین در نمونه‌ی TP2 است.

جدول ۴ نتایج EDX ژیسموندین تبلور یافته در TP2 (غلظت ۰٫۵مول بر لیتر LiOH) که درصد وزنی عناصر سازنده این ترکیب را در گستره G نشان می‌دهد.

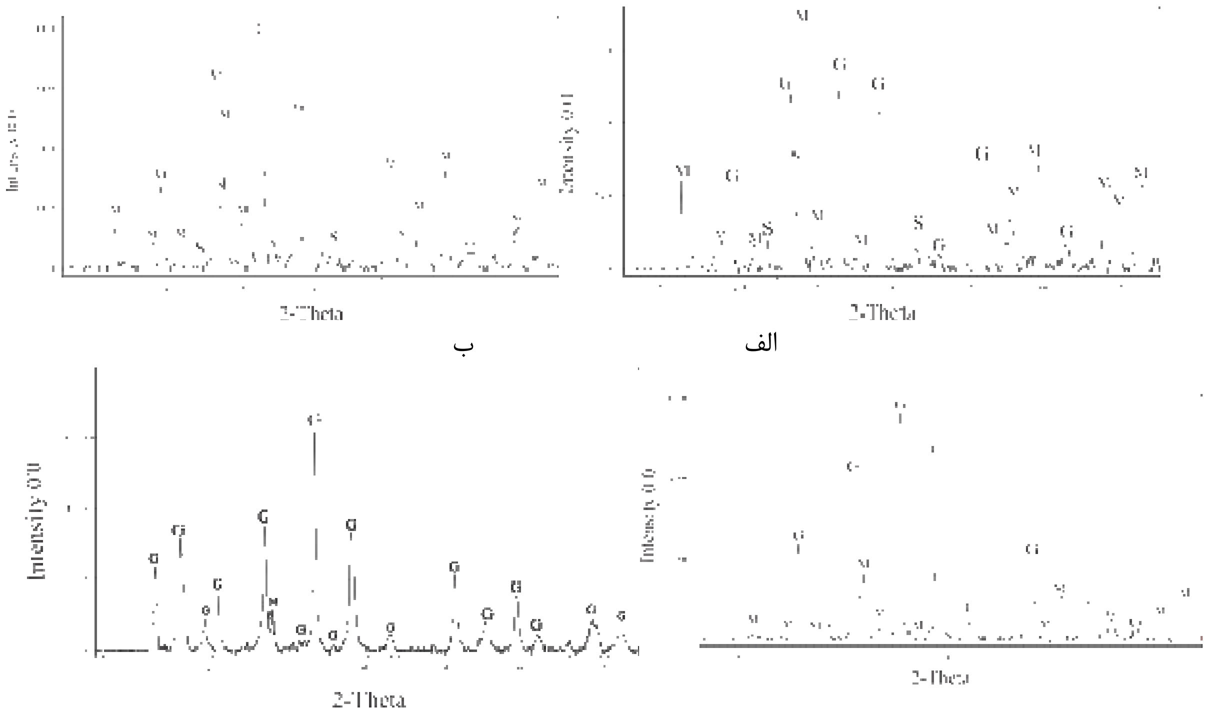
عنصر	سری	[Wt.-%]	اتم [at.-%]
O	K	۵۰٫۳۲	۶۱٫۳۲
Na	K	۴٫۹۲	۴٫۵۰
Al	K	۱۰٫۹۵	۹٫۸۹
Si	K	۲۸٫۷۱	۲۱٫۷۹
Ca	K	۵٫۱۰	۲٫۵۰
مجموع		۱۰۰	

با افزایش غلظت LiOH در نمونه‌های TP4، TP7 و TP10 که به ترتیب مربوط به غلظت‌های ۱، ۱/۷۵ و ۲/۵ مول بر لیتر هستند، فراوانی ژیسموندین رو به افزایش نهاده و برعکس از فراوانی مرلینوییت کاسته شده است (شکل‌های ۱۰ الف تا پ). در نمونه‌های TP4، TP7و TP10، کانی آلبیت موجود در پرلیت اولیه دچار انحلال کامل شده در حالی که قله مربوط به کانی سانیدین کماکان قابل مشاهده است. در ادامه با افزایش بیشتر غلظت LiOH به ۳ مول بر لیتر، تشکیل ژیسموندین در نمونه‌ی TP12 به اوج خود و در همین حال، تشکیل مرلینوییت به کمترین مقدار رسیده است (شکل ۱۰ ت).

در شکل ۱۱، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ژیسموندین سنتز شده نشان داده شده است. گفتنی است که در همه آزمایش ها با افزایش غلظت هیدروکسید لیتیم، به تدریج از شدت قله کانی سانیدین کاسته شده ولی کاملا از بین نرفته است. نتایج تجزیه EDX فرآورده‌های سنتزی نمونه‌ی TP12 به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی و بررسی درصد وزنی عناصر در شکل ۱۱ ب و جدول ۵ ارائه شده است.

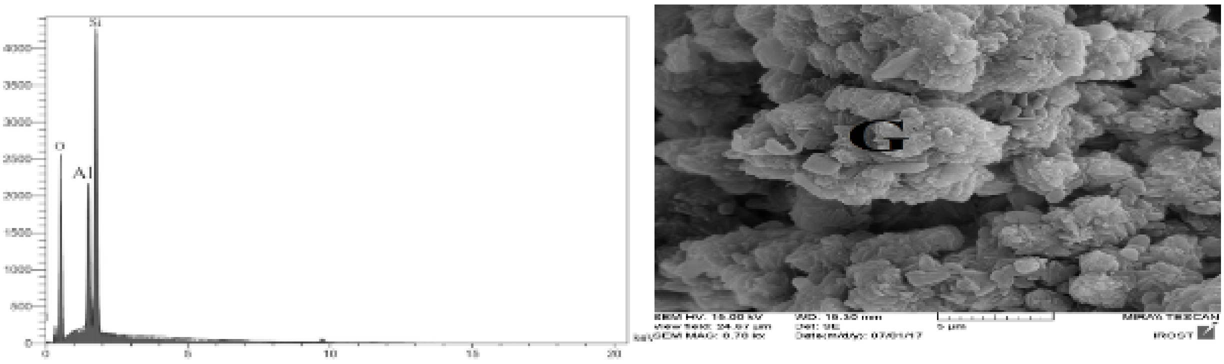
براساس فرمول شیمیایی کانی مرلینوییت $(K,Ca,Na,Ba)_7Si_{23}Al_9O_{64}23(H_2O)$، پتاسیم و کلسیم از کاتیون های اصلی این کانی هستند، ولی امکان جایگزینی کاتیون‌های Na و Ba نیز وجود دارد. جایگاه کاتیون K در ساختار کانی مرلینوییت در شکل ۱۲ قابل مشاهده است [۲۷].

در نخستین آزمایش (نمونه‌ی TP1)، با افزودن ۰/۲۵ مول بر لیتر LiOH به ماده اولیه، پرلیت دچار انحلال بخشی شده و در پی ورود Si، Al و کاتیون‌های پتاسیم و کلسیم (موجود در کانی‌های آلبیت وسانیدین) به محلول، شرایط برای سنتز مرلینوییت فراهم شده است. در ادامه با افزایش غلظت LiOH به ۱ مول بر لیتر (نمونه‌ی TP4)، شدت قله مرلینوییت افزایش یافته است، ولی در غلظت-های بیشتر LiOH (تا ۳ مول بر لیتر)، روند کاهش سنتز مرلینوییت در همه نمونه‌ها دیده می‌شود.



شکل ۱۰ الگوی XRD الف) نمونه‌ی TP4 سنتز شده در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در حضور LiOH به غلظت ۱مول بر لیتر برای ۷۲ ساعت. ب) نمونه‌ی TP7 سنتز شده در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در حضور LiOH به غلظت ۱/۷۵مول بر لیتر برای ۷۲ ساعت. پ) نمونه‌ی TP10 تهیه شده در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در حضور LiOH به غلظت ۲/۵مول بر لیتر برای ۷۲ ساعت. ت) نمونه‌ی TP12 تهیه شده در دمای ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در حضور LiOH به غلظت ۳ مول بر لیتر برای ۷۲ ساعت در این شکل‌ها، M نشانگر مرلینوییت، S سانیدین و G ژیسموندین است.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.2.7.9]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.2.357]

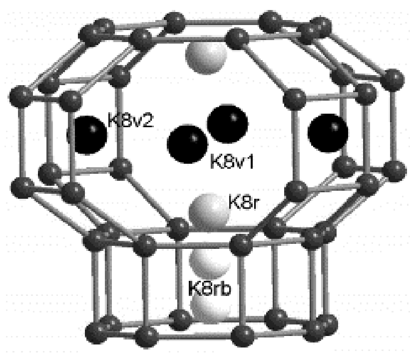


الف ب

شکل ۱۱ تصویر SEM مربوط به کانی ژیسموندین در نمونه TP12 و ب) طیف EDX از گستره G در شکل الف که نشانگر ترکیب شیمیایی ژیسموندین در نمونه‌ی TP12 است.

جدول ۵ نتایج EDX ژیسموندین تبلور یافته در نمونه‌ی TP12 (غلظت ۳ مول بر لیتر LiOH) که درصد وزنی عناصر سازنده این ترکیب را در گستره G نشان می‌دهد.

عنصر	سری	[Wt.-%]	اتم [at.-%]
O	K	۵۱٫۳۲	۶۷٫۶۲
Na	K	۰	۰
Al	K	۱۳٫۹۰	۱۲٫۶۴
Si	K	۳۴٫۷۸	۲۴٫۶۹
Ca	K	۰	۰
مجموع		۱۰۰	



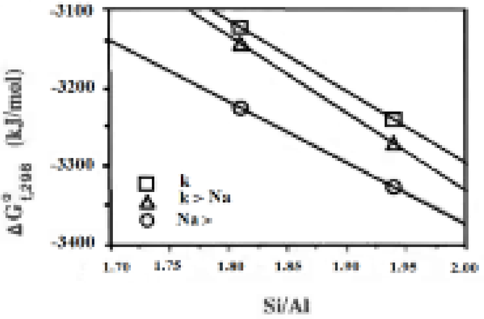
شکل ۱۲ جایگاه کاتیون K در ساختار کانی مرلینوییت [۲۷].

مارینر و سوردام [۴۲] درباره‌ی تشکیل یک فاز با مقدار سیلیس کم در محلول‌های قلیایی نشان دادند که وقتی شیشه و سنگ‌های آتشفشانی در محلول‌های قلیایی حل می‌شوند، با این که هم غلظت سیلیکا و هم آلومینا با افزایش pH، در محلول افزایش می‌یابد، ولی به دلیل افزایش سریع‌تر آلومینا نسبت به سیلیکا، نتیجه نهایی این روند کاهش نسبت Si/Al محلول با افزایش pH است.

بنابراین، فاز ناشی از تبلور محلول دارای نسبت Si/Al پایین تر از فاز اولیه است [۴۳]. از این رو، در مرلینوییت با افزایش pH محیط، نسبت Si/Al کاهش یافته است. لیو [۴۳] در مورد پایداری کانی مرلینوییت نشان داد که با کاهش Si/Al، انرژی آزاد گیبس این کانی افزایش یافته (شکل ۱۳) و در نتیجه شرایط ناپایداری آن فراهم می‌شود [۴۳].

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.2.7.9]

[DOI: 10.29252/ijcm.28.2.357]



شکل ۱۳ نقش Si/Al و انرژی آزاد گیبس در تشکیل کانی مرلینوییت [۴۳].

در نمونه‌ی TP2 که غلظت LiOH از ۰٫۲۵ به ۰٫۵ مول بر لیتر رسیده، قله‌های جدید مربوط به زئولیت ژیسموندین ظاهر شده است. زئولیت ژیسموندین در طبیعت از نوع کلسیم‌دار است، ولی پژوهشگران بسیاری افزون بر ژیسموندین کلسیم‌دار موفق به سنتز ژیسموندین سدیم‌دار نیز شده‌اند [۴۰]. در این پژوهش، از بر هم کنش ماده اولیه‌ی پرلیت با محلول قلیایی LiOH در دمای ثابت ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت، موفق به سنتز زئولیت لیتیم‌دار ژیسموندین شده‌ایم. با توجه به افزایش پیشرونده و تدریجی غلظت هیدروکسید لیتیم در مراحل مختلف آزمایش (از ۰٫۲۵ تا ۳ مول بر لیتر) و اندازه بسیار کوچک شعاع یونی لیتیم نسبت به سدیم و کلسیم و همچنین با توجه به کم بودن مقدار سدیم وکلسیم موجود در پرلیت، لیتیم توانسته است با ورود به شبکه ژیسموندین، امکان سنتز ژیسموندین لیتیم‌دار را فراهم نماید.

به علت فراوانی کم عنصر لیتیم در طبیعت، ژیسموندین لیتیم‌دار در طبیعت تشکیل نمی‌شود، ولی با این که کانی ادینگتونیت یک زئولیت باریم‌دار طبیعی است، ماتسوموتو و همکاران [۴۴] موفق به سنتز ادینگتونیت لیتیم‌دار از ژل سیلیس-آلومینیوم در حضور محلول قلیایی LiOH شدند. در پژوهش حاضر با افزایش غلظت هیدروکسید لیتیم، ژیسموندین بیشتری سنتز شد، اما حتی در آخرین آزمایش که با بیشترین غلظت LiOH (۳ مول بر لیتر) انجام شد، در ترکیب فرآورده سنتزی براساس نتایج EDX، فقط آلومینیم، سیلیسیوم و اکسیژن شناسایی شده است (شکل ۱۱ ب)، چرا که شعاع اتمی بسیار کوچک لیتیم مانع تشخیص آن به روش EDX می‌شود.

برر و وایت به منظور درک شرایط تشکیل و گوناگونی انواع ترکیب‌های لیتیم‌دار برای نخستین بار درسال ۱۹۵۱ آلومینوسیلیکات‌ها را به روش گرمابی سنتز کرده و امکان تبلور زئولیت‌های لیتیم‌دار از ژل شامل لیتیم، آلومینیم و سیلیسیوم را بررسی کردند [۱۰]. نتایج این پژوهشگران نشان داد که کوچکی یون لیتیم و ساختار باز زئولیت‌ها طی فرآیند شکل‌گیری و تبلور زئولیت‌های لیتیم‌دار، با یکدیگر همخوانی کامل دارند و نایاب بودن آلومینوسیلیکات‌های طبیعی دربردارنده لیتیم به دلیل کم بودن مقدار این عنصر نسبت به عناصری مانند سدیم و پتاسیم در پوسته زمین است [۱۰]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در شرایط آزمایشگاهی، در صورت فراهم شدن غلظت‌های مناسبی از یون لیتیم در محیط، امکان شکل‌گیری انواع گوناگونی از زئولیت‌های لیتیم‌دار وجود دارد.

برداشت

هدف از به کارگیری محلول‌های قلیایی و برقراری pH بالا در محیط، ایجاد شرایطی برای انحلال پرلیت اولیه است. بنابراین با ایجاد شرایط قلیایی، سیلیس موجود در ساختار پرلیت شروع به انحلال می‌کند و میزان انحلال آن بستگی به غلظت محلول قلیایی هیدروکسید لیتیم دارد. با افزایش غلظت محلول LiOH، همراه با افزایش مقدار کاتیون Li^+ ، pH محیط افزایش می‌یابد. با گذشت زمان، مقادیر بالای pH موجب ناپایداری و انحلال ساختارهای اولیه‌ی (چاروجهی) مواد شرکت کننده در واکنش‌ها شده و در نتیجه گسیختگی پیوندهای چاروجهی می‌شود. به تدریج با پیشروی واکنش در سیستم بسته، روند کاهشی pH محیط به حالت خنثی و گاهی کمی اسیدی نزدیک می‌شود. در صورت باز بودن سیستم این واکنش‌ها، سیلیس انحلال یافته به صورت محلول از سیستم خارج می‌شود. در غیر این صورت، بار دیگر کاتیون‌های موجود در محیط آزمایش (Li^+) واکنش داده و

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.2.7.9]
[DOI: 10.29252/ijcm.28.2.357]

پیوندهای جدیدی را تشکیل می‌دهند که موجب سنتز فرآورده‌های جانبی می‌شود. بنابر این با توجه به شرایط غلظت و دما، زئولیت‌ها و کانی‌های سنتزی مفید با مقادیر سیلیسیوم کمتر و پایدار در شرایط یاد شده تشکیل می‌شوند.

بررسی‌های انجام شده در این پژوهش نشان می‌دهد که کانی مرلینوییت در کمترین غلظت هیدروکسید لیتیم دارای بیشترین نسب Si/Al و در نتیجه بیشترین پایداری است و در ادامه با افزایش pH محیط، نسبت Si/Al کاهش یافته و موجب ناپایداری این کانی شده است. با افزایش غلظت LiOH و با حضور کاتیون‌های Na^{+} و Ca^{2+} آزاد شده از ماده‌ی اولیه، شرایط برای تشکیل ژیسموندین شامل این سه کاتیون فراهم شده است. با افزایش هرچه بیشتر غلظت Li^{+} و کم بودن نسبی مقدار Na^{+} و Ca^{2+} موجود در محیط، با توجه به کوچک بودن یون لیتیم نسبت به Na^{+} و Ca^{2+} و همچنین ساختار باز زئولیت‌ها، شرایط برای تشکیل ژیسموندین لیتیم‌دار فراهم شده است.

قدردانی

برخود لازم می‌دانیم یاد و خاطره دانشمند فقید مرحوم دکتر فرامرز طوطی که در زمان حیات خود اطلاعات ارزنده‌ای را برای به ثمر رسیدن این پژوهش ارائه نمودند، گرامی بداریم. همچنین از جناب آقای مهندس محمد علی برقی و سایر کارشناسان آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تهران به خاطر انجام بررسی‌های دستگاهی کمال تشکر را داریم.

مراجع

[1] Tutti F., Pourasad F., Badei A., Barghi M.A.," *Synthesis of zeolite due to the change of kaolinite hydrothermal phase under the influence of barium and sodium hydride solutions*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 23 (2015) 443-52.

[2] Tutti F., Kamyab M., Barghi M.A., Badei A., "*Phase transition of clinoptilolite to edingtonite and harmotome in the alkaline hydrothermal conditions*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 19 (2012) 725-734.

[3] Aghabozorg H.R., Salehi Rad F., Aghazgar H., Sadat Sharif M.,"*Synthesis and characterization of zeolite P using technical-grade materials*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 9 (2001) 47-58.

[4] Zanjanchi M.A., Omranikhah J.,"*Synthesis of faujasite zeolite and studing of Its microcrystals*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 3 (1995) 45-56.

[5] Aghabozorg H.R., Ghasemi M.R., Salehi Rad F., Attar nejad M.A.,"*Investigation of parameters affecting zeolite naa crystal size and morphology*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 8 (2000)107-16.

[6] Król M., Morawska J., Mozgawa W., Pichór W., "*Low-temperature synthesis of zeolite from perlite waste—part I: review of methods and phase compositions of resulting products*", Materials Science-Poland 32 (2014) 503-513.

[7] Tangkawanit S., Rangsriwatananon W., Dyer A., "*Ion exchange of Cu2+, Ni2+, Pb2+ and Zn2+ in analcime (ANA) synthesized from Thai perlite*", Microporous and Mesoporous Materials 79 (2005) 171-175.

[8] Barth-Wirsching U., Höller H., Höller D., Konrad B., "*Synthetic zeolites formed from expanded perlite: type, formation conditions and properties*", Mineralogy and Petrology 48 (1993) 275-294.

[9] Rujiwatra A., "*A selective preparation of pHillipsite and sodalite from perlite*", Materials Letter 58 (2004) 2012-2015.

[10] Barrer R.M., White E.A.D., "*The hydrothermal chemistry of silicates. Part I. Synthetic lithium aluminosilicates*", Journal of the Chemical Society (1951) 1267-1278.

[11] Zhitong Y., Ying Y., Meisheng X., "*Synthesis and characterization of lithium zeolites with ABW type from coal fly ash*", Environmental Progress & Sustainable Energy 32 (2013) 790-796.

[12] Sathupunya M., Erdogan G., Wongkasemjit S., "*Microwave preparation of Li-zeolite directly from alumatrane and silatrane*", Materials chemistry and physics 83 (2004) 89-95.

[13] Matsumoto T., Miyazaki T., Goto Y., "*Synthesis and characterization of Li-type EDI zeolite*", Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 455-458.

[14] White J.D.L., " *Volcanic textures: a guide to the interpretation of textures in volcanic rocks*", Journal of Volcanology and Geothermal Research (1994) 412-413.

[15] Friedman I., Smith R.L., "*The deuterium content of water in some volcanic glasses*", Geochimica et Cosmochimica Acta 15 (1958) 218-228.

[16] McPhie J., Doyle M., Allen R., "*Volcanic textures: a guide to the interpretation of textures in volcanic rocks*", Centre for Ore Deposit and Exploration Studies, University Tasmania (1993) 196.

[17] Friedman I.RL., William D. "*Hydration of natural glass and formation of perlite*", Geological Society of America Bulletin 77 (1966) 323-328.

[18] Marshall R.R., "*Devitrification of natural glass*", Geological Society of America Bulletin 72 (1961) 1493-1520.

[19] Ross C.S., "*Water and other volatiles in volcanic glasses*", America Mineralogist 40 (1955) 1071-1087.

[20] Mumpton F.A., "*Mineralogy and geology of natural zeolites*", Mineralogical Society of America 4 (1977) 233.

[21] Baturin S.V., Sidorenko G.A., "*Crystal structure of wicksite* $(K_{0.62}Na_{0.38})_2(UO_2)_2[Si_5O_{13}]3H_2O$", Soviet Physics Doklady 30 (1985) 435-437.

[22] Donahoe R.J., Ltou J.G. "*Synthesis and characterization of zeolites*", Clays and Clay Minerals 32 (1984) 433-443.

[23] Braithwaite R.L., "*Geological and mineralogical characterization of zeolites in lacustrine tuffs, Ngakuru, Taupo Volcanic Zone, New Zealand*", Clays and Clay Minerals 51 (2003) 589-598.

[24] Kristmannsdottir H., Tomasson J. "*Zeolite zones in geothermal areas in Iceland*", In: Sand, L.B., and Mumpton F.A., (editors) *"Natural zeolites, occurrence, properties, use*", Pergamon Press Ltd (1978) 277-284.

[25] Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H., "*Atlas of zeolite framework types*", Elsevier (2007) 398.

[26] Fischer K.F., Schramm V. "*Crystal structure of gismondite, a detailed refinement*", Advances in Chemistry Series 101 (1971) 250-258.

[27] Skofteland B.M., Henrik O., Lillerud K.P., "*Potassium merlinoite: crystallization, structural and thermal propertie*", Microporous and Mesoporous Materials 43 (2001) 61-71.

[28] Sherman J. "*Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves*", Proceedings of the National Academy of Sciences 96 (1999) 3471-3478.

[29] Barrer R.M., "*Hydrothermal chemistry of zeolites*", Academic Press London (1982) 360.

[30] Donahoe R.J., Ltou J.G., "*Synthesis and characterizati,on of zeolites*", Clays and Clay Minerals 32 (1984) 433-443.

[31] Bosmans H.J., Tambuyzer E., Paenhuis J., Ylen L., Vancluisen J., "*Zeolite formation in the system* K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O", Advances in Chemistry 121 (1973) 179-188.

[32] Belhekar A. A., Chandwadkar A. J., Hegde S.G., "*Physicochemical characterization of a synthetic merlinoite (Linde W-like) zeolite containing Na, K, and Sr cations*", Zeolites 15 (1995) 535-539.

[33] Colella C.A., Aiello R., Diludovico V., "*Sulla merlinoite sintetica*", Rendiconti della Societa Italiana di Mineralogia e Petrologia 33 (1977) 511-518.

[34] Kawano M., Tomita K. "*Experimental Study on the Formation of Zeolites from Obsidian by Interaction with NaOH and KOH Solutions at 150 and 200 C*", Clays and Clay Minerals 45 (1997) 365-377.

[35] Huann-Jih, L., Jyr-Ching H., Sheng-Rong S., Lih-Jiun L,. "*Synthesis of Merlinoite from Andesitic Tuff under Hydrothermal Conditions*", Journal of the Geological Society of China 42 (1999) 125-142

[36] Taylor A.M., Roy R.,"*Zeolite studies 4-na-p zeolites+ ion-exchanged derivatives of tetragonal na-p*." American Mineralogist 49 (1964) 656.

[37] Ghobarkar H., Schäf O., Guth U., "*The use of the high pressure hydrothermal method for tailored synthesis of zeolites without structure directing agents. Instance: Synthesis of natural zeolites with 5-1 building units*", International Journal of High Pressure Research 20 (2001) 45-53.

[38] Albert B.R., Cheetham A. K. "*A synchrotron X-ray powder diffraction study of highly crystalline low-silica zeolite P during Na–Ca ion exchange*", Microporous and mesoporous materials 34 (2000) 207-211.

[39] Khodabandeh S., Davis M.E., "*Alteration of perlite to calcium zeolites*", Microporous materials 9 (1997) 161-172.

[40] Kongkachuichay P., Lohsoontorn P., "*Phase diagram of zeolite synthesized from perlite and rice husk ash*", ScienceAsia 32 (2006) 13-16.

[41] Gualtieri A.F., "*Synthesis of sodium zeolites from a natural halloysite*", Physics and Chemistry of Minerals 28 (2001)719-728.

[42] Mariner R.H., Surdam R.C.,"*Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes*", Science 170 (1970) 977-980.

[43] LIou J.G., "*Thermochemical data for merlinoite: 2. Free energies of formation at 298.15 K of six synthetic samples having various Si/Al and Na/(Na+ K) ratios and application to saline, alkaline lakes*", American Mineralogist 75 (1990) 201-208.

[44] Matsumoto T., Miyazaki T., Goto Y., "*Synthesis and characterization of Li-type EDI zeolite*", Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 455-458.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.2.7.9]

[DOI: 10.29252/ijcm.28.2.357]